








METHOD FOR PRODUCING HIGHLY PURE TRIS-ORTHO METALATED ORGANOIRIDIUM COMPOUNDS

Patent number: WO03099959
Publication date: 2003-12-04
Inventor: STOESSEL PHILIPP (DE); BACH INGRID (DE); SPREITZER HUBERT (DE); BECKER HEINRICH (DE)
Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE); STOESSEL PHILIPP (DE); BACH INGRID (DE); SPREITZER HUBERT (DE); BECKER HEINRICH (DE)
Classification:
- **international:** C07F15/00; C09K11/06; H01L51/30; H01L51/50; C07F15/00; C09K11/06; H01L51/05; H01L51/50; (IPC1-7): C09K11/06; C07F15/00
- **european:** C07F15/00N3; C09K11/06; H01L51/30M6B
Application number: WO2003EP05281 20030520
Priority number(s): DE20021023337 20020525

Also published as:

 EP1516033 (A1)
 US2005131232 (A1)
 DE10223337 (A1)
 CN1656195 (A)

Cited documents:

 EP1191612
 WO0202714
 XP002196401

Report a data error here

Abstract of WO03099959

The invention relates to a method for producing highly pure tris-ortho metalated organoiridium compounds of general formulas (I) and (II) and pure organometallic compounds of this type, (in particular, compounds of the d<8> metals), which will in future constitute active components, (functional materials) to be used as chromophoric components in a range of different applications that can be attributed in the broadest sense to the electronics industry.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Dezember 2003 (04.12.2003)

PCT

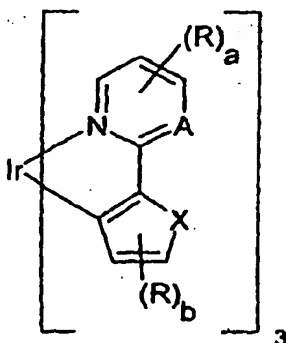
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/099959 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 11/06, C07F 15/00 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖSSEL, Philipp [DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE). BACH, Ingrid [DE/DE]; Gartenstrasse 2, 65812 Bad Soden (DE). SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE). BECKER, Heinrich [DE/DE]; Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05281
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Mai 2003 (20.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 23 337.3 25. Mai 2002 (25.05.2002) DE (74) Anwalt: LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER; Industriepark Höchst, Geb. F 821, 65926 Frankfurt (DE).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE). (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY PURE TRIS-ORTHO METALATED ORGANOIRIDIUM COMPOUNDS

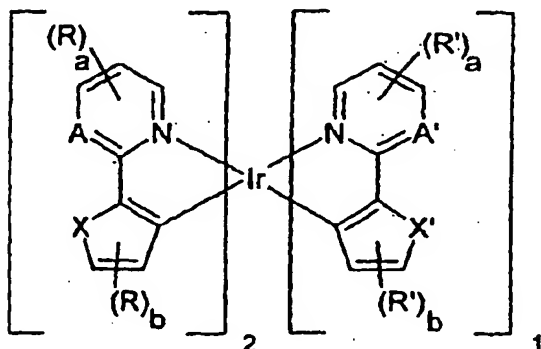
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREINEN, TRIS-ORTHO-METALLIERTEN ORGANO-IRIDIUM-VERBINDUNGEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing highly pure tris-ortho metalated organoiridium compounds of general formulas (I) and (II) and pure organometallic compounds of this type, (in particular, compounds of the d⁸ metals), which will in future constitute active components, (functional materials) to be used as chromophoric components in a range of different applications that can be attributed in the broadest sense to the electronics industry.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bzw. (II) und derartig reine metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d⁸-Metalle - die in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten finden können.



(II)

WO 03/099959 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von hochreinen, tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen

5

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d^8 -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronik-industrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten
10 finden.

10

Bei den auf rein organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumi-neszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus siehe: US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige
15 Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotzdem sind hier noch deutliche Ver-besserungen nötig um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu über-flügeln.

15

20

Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten beiden Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

25

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorgani-scher Verbindungen eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vor-teile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluores-zenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für prak-tische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine
30 hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Be-triebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

30

Zum anderen muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden, hochreinen Metallkomplexe, insbesondere zu Organo-Iridium-Verbindungen gegeben sein. Dies ist insbesondere unter Berücksichtigung des Iridiumpreises von maßgebender Bedeutung für die wirtschaftliche Nutzung der genannten Verbindungsklasse.

In der Literatur sind mehrere Verfahren zur Darstellung von tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen beschrieben worden. Die allgemeinen Zugangswege, die durch diese erreichten Ausbeuten und ihre Nachteile sind im folgenden kurz am Grundkörper der genannten Verbindungsklasse, dem *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III), dargelegt.

Ausgehend von hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin wurde *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III), nach aufwendigen chromatographischen Reinigungsverfahren, in etwa 10% iger Ausbeute erhalten [K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1985**, *107*, 1431-1432].

K. Dedeian et al. beschreiben ein Verfahren ausgehend von Iridium(III)-acetylacetonat und 2-Phenylpyridin nach dem *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in 45% iger Ausbeute erhalten wurde. Analog zum oben genannten Verfahren muß auch bei diesem Verfahren das Produkt durch chromatographische Verfahren von Verunreinigungen befreit werden, wobei hier - bedingt durch das Löslichkeitsverhalten - halogenierte Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen [K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, Inorg. Chem., **1991**, *30*, 1685-1687].

Verschiedene substituierte *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) Verbindungen z. B. solche mit fluorierten Liganden sind, auf diesem Weg nur in mäßigen Ausbeuten und Reinheiten z. T. auch nur in sehr geringen Ausbeuten (<20%) erhältlich.

Im nächstliegenden Stand der Technik wird Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III), welches zunächst in ca. 72%-iger Ausbeute aus hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin dargestellt werden muß [S. Spouse,

K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts J. Am. Chem. Soc., **1984**, *106*, 6647], als Edukt verwendet. Diese wird dann mit 2-Phenylpyridin und zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III) umgesetzt. Nach chromatographischer
5 Aufreinigung erhalten die Autoren Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]iridium(III) in 75% iger Ausbeute [M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel Inorg. Chem., **1994**, *33*, 545-550]. Neben der chromatographischen Aufreinigung, die wiederum mit Hilfe von halogenierten Kohlenwasserstoffen erfolgt, ist die Verwendung von zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat
10 bezogen auf das Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III) nachteilig. Verbleibende Spuren von Silberchlorid liefern kolloidales Silber, wodurch das so hergestellte Material für die Anwendung in OLED's wenig brauchbar wird.

In einem vierten literaturbekannten Verfahren wird die letztgenannte Syntheseroute
15 direkt ausgehend von Iridium(III)chlorid und den jeweiligen meist fluorierten Liganden beschrieben. [S. V.V. Grushin, N. Herron, D.D. LeCloux, W. J. Marschall, V. A. Petrov, Y. Wang, J. Chem. Soc. Chem. Commun., **2001**, 1494] Die erzielten Ausbeuten liegen zwischen 8 und 82% (durchschnittlich ca. 35%) abhängig von der Substitution am Phenylpyridinliganden. Auch hier werden bei der Reaktion an-
20 schließend aufwendig zu entfernende und teure Silbersalze wie z. B. Ag(O₂CCF₃) eingesetzt.

In der nachfolgend aufgeführten Tabelle sind diese Literaturangaben zur besseren
25 Übersicht gegenübergestellt.

	Zitat 1	Zitat 2	Zitat 3	Zitat 4
Edukte	IrCl ₃ 2-Phenylpyridin	Ir(acac) ₃ 2-Phenylpyridin	[Ir(ppy) ₂ Cl] ₂ 2-Phenylpyridin AgO ₃ SCF ₃	IrCl ₃ 2-Phenylpyridin AgO ₂ CCF ₃
Lösungs- mittel	2-Ethoxyethanol / Wasser	Ethylenglykol	keines	keines
Temperatur	---	196° - 198°C	110°C	170°C-195°C
Konzen- tration an Iridium-Edukt	0.03 mol/l	0.02 mol/l	Keine Angabe	Keine Angabe
Molares Verhältnis von Iridium- Edukt zu 2- Phenylpyridin	1 : 4	1 : 6.3	1 : 15	Keine Angabe
Reaktions- zeit	24 h	10 h	24 h	2-9 h
Ausbeute	ca. 10 % als Nebenprodukt von [Ir(μ-Cl)(ppy) ₂] ₂	45 %	75 %	8-82 % (35%)
Reinheit nach HPLC	Keine Angabe	Keine Angabe	Keine Angabe	Keine Angabe

Tabelle 1 Literaturvergleich von bekannten Darstellungsverfahren.

- 5 Zitat 1: K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1985**, *107*, 1431 - 1432.
S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1984**, *106*, 6647 - 6653.
- 10 Zitat 2: K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts
Inorg. Chem., **1991**, *30*, 1685-1687.
- Zitat 3: M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel
Inorg. Chem., **1994**, *33*, 545-550.
- Zitat 4: V. V. Grushin, H. Herron, D.D. Lecloux, W. J., Marshall, V. A. Petrov, Y. Wang, J.
Chem. Soc., Chem. Commun. **2001**, 1494.

15

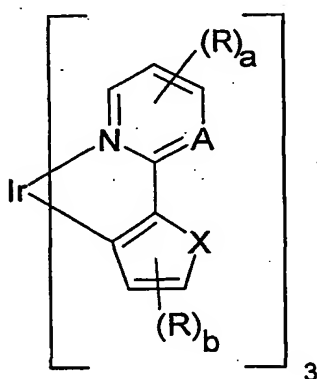
Aufgabe dieser Erfindung war also zum einen die Bereitstellung von Iridium-Komplexen mit einem einheitlichen bzw. einem gemischten Ligandensatz in hoher Reinheit. Ein weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zu finden, dass ohne aufwendige Aufreinigung mittels chromatographischer Methoden auskommt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Verbindungen (I) und (II) - gemäß Schema 1 - ausgehend von Iridium(III)-halogeniden, wasserfrei oder als Hydrat, oder ähnlichen Iridium(III)salzen, Iridium(III)acetonaten oder ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplexen und Verbindungen der Formel (Ib), (IIb), **in Anwesenheit von**

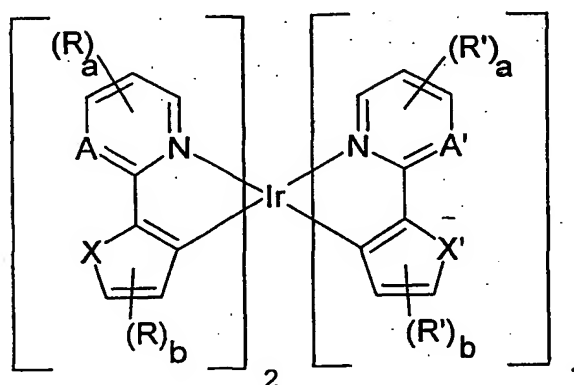
5 **Lewis Säuren** (Def. s. Jensen, Chem. Rev. 1978, 78,1) unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Konzentrationen und Reaktionszeiten, reproduzierbar in etwa 90 bis 95% iger Ausbeute, ohne die Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, in Reinheiten von > 99.0% nach HPLC, erhalten werden (siehe Beispiel 2 bis 8).

10 Nach diesem Verfahren ergibt sich erstmals ein Zugang zu Ir-Komplexen mit gemischtem Ligandensatz wie in Verbindung (II), die Reinheiten über >99.0% aufweisen.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dem entsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I) und (II)



Verbindung (I)



Verbindung (II)

20 Worin

A, A' sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder C-H;
 X, X' sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S oder Se; bevorzugt -CH=CH-, -CR=CH- oder S;

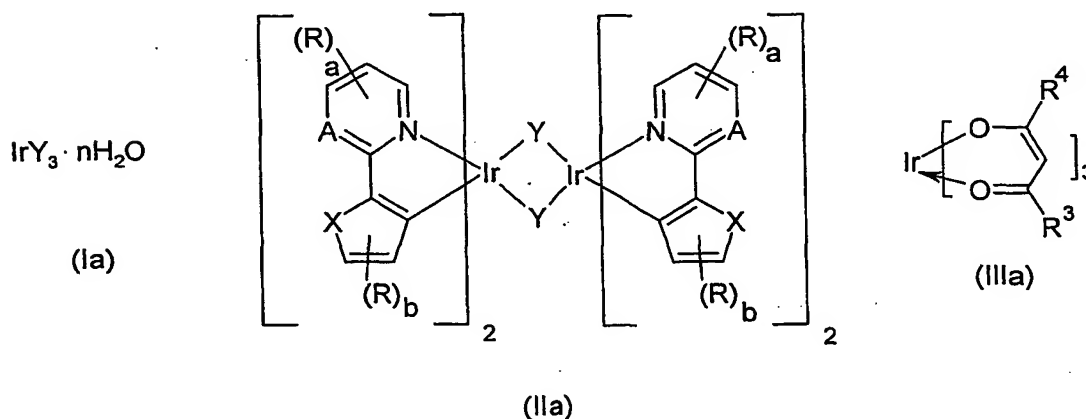
R, R' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0 oder 1;

b ist 0, 1 oder 2.

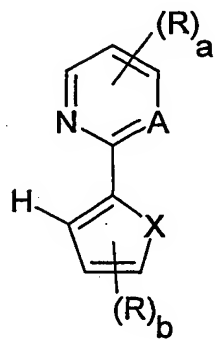
durch Umsetzung einer Verbindung (Ia), (IIa) oder (IIIa) worin



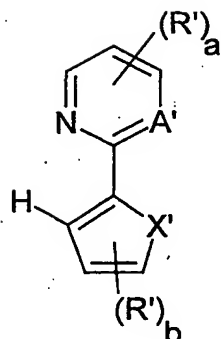
Y ist gleich F, Cl, Br, OH oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkoxygruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Phenoxygruppe ist,

R³, R⁴ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und haben die Bedeutung von R¹ und R² oder CF₃.

mit einer Verbindungen (Ib)/ (IIb)



Verbindung Ib

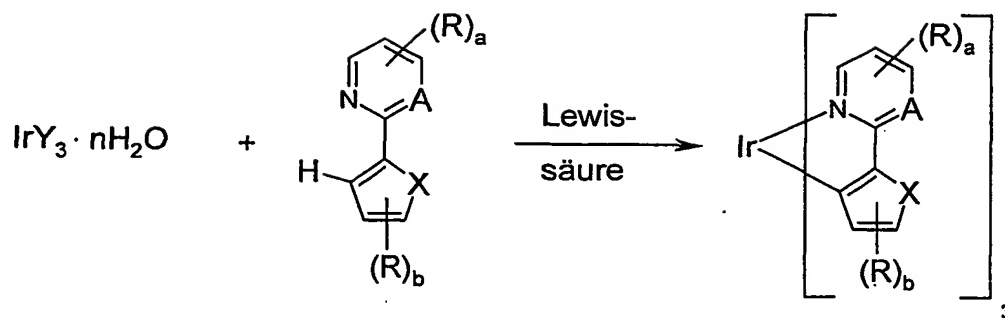


Verbindung IIb

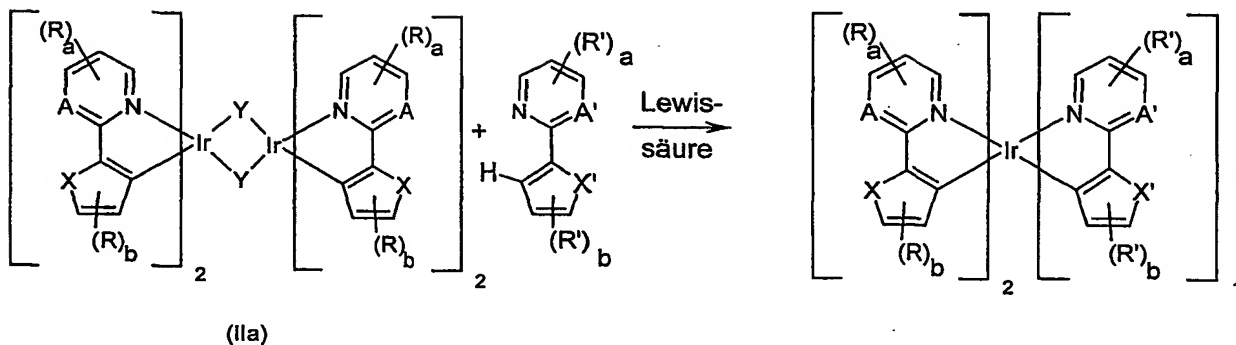
- 5 worin die Reste A, A', X, X', R, R', a und b die oben genannten Bedeutungen haben, unter Zusatz einer Lewissäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das Schema 1 erläutert.

Schema 1a:

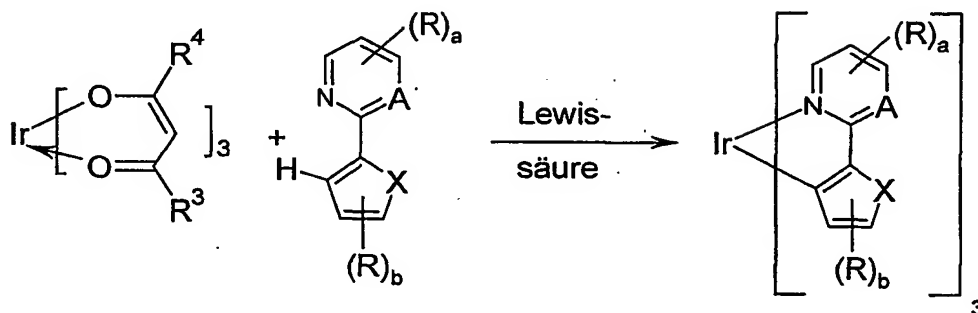


Schema 1b:



5

Schema 1c:



Erfindungsgemäße Iridiumhaltige Edukte sind Iridiumhalogenide, wasserfrei oder als Hydrat, wie z. B. IrCl_3 , $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, IrBr_3 , $\text{IrBr}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ besonders bevorzugt $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, oder zweikernige Iridiumkomplexe der Formel (IIa) wie z. B. Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κN)(phenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κN)(4',6'-difluorphenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-(3-methyl)pyridinyl- κN)(6'-methylphenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-(3-trifluor-

10

5 methyl)pyridinyl- κ N)(6'-fluorphenyl)- κ C]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κ N)(4'-fluorphenyl)- κ C]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κ N)(4'-fluorphenyl)- κ C]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-(3-trifluormethyl)pyridinyl- κ N)(phenyl)- κ C]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-bis(3,5-trifluormethyl)pyridinyl- κ N)(phenyl)- κ C]-di-iridium(III) oder Ir(III)acetylacetonat.

Bevorzugte Lewis-Säuren sind solche, die als Lewis-saures Zentrum ein Element der 3. und/oder 4. Hauptgruppe und /oder der 2. bis 10. Nebengruppe enthalten.

10 Besonders bevorzugte Lewis-Säuren enthalten als ein Element der 3. und/oder 4. Hauptgruppe B, Al oder Sn, wie z.B. Trimethylborat, Triethylborat, Triisopropylborat, Bortrifluorid Etherkomplex, Aluminium(III)fluorid, -(III)chlorid, -(III)bromid, -(III)iodid, -(III)butanolat, -(III)ethanolat, -(III)isopropanolat, -(III)phenolat, Zinn(II)chlorid, -(II)bromid, -(II)fluorid, -(II)iodid, -(IV)chlorid, -(IV)bromid, -(IV)fluorid, oder -(IV)iodid
15 verwendet wird.

Besonders bevorzugte Lewis-Säuren enthalten als ein Element der 2. bis 10. Nebengruppe Fe, Zn, Ti, oder Zr, wie z.B. Eisen(III)chlorid, -(III)bromid, -(III)iodid, Eisen(II)chlorid, -(II)bromid, -(II)iodid, Zink(II)chlorid, -(II)bromid, -(II)iodid, Titan- oder
20 Zirkon(IV)chlorid, -(IV)bromid, -(IV)fluorid, -(IV)iodid, , -(IV)ethanolat, -(IV)butanolat, -(IV)methanolat, -(IV)chloridtriethanolat, -(IV)chloridtriisopropanolat, -(IV)(2-ethylhexylat), -(IV)fluorid, eingesetzt wird.

Ausdrücklich ausgenommen sind Silbersalze, da die damit hergestellten Iridium-
25 Komplexe auch nach aufwendiger Reinigung Spuren von Silbersalzen oder von kolloidalem Silber enthalten, wodurch die so hergestellten Materialien für die Anwendung in OLED's wenig brauchbar sind.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis der Lewissäure zum Iridium-haltigen Edukt, beträgt 0,01:1 bis 10:1, bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:1 bis 5:1,
30 besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 2:1 bis 4:1.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind die Verbindungen der Formel (Ib), (IIb) selbst, vorausgesetzt diese sind unter den Reaktionsbedingungen flüssig, sowie
hochsiedende aprotische oder protische Lösungsmittel wie z. B. Dekalin, Naphthalin,
Dimethylsulfoxid, Xylol, Anisol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Triethylenglykol-
dimethylether, Poly-(ethylenglykol)-dimethylether oder N-Methyl-pyrrolidinon (NMP),
Fluorwasserstoff oder überkritisches Kohlendioxid, besonders bevorzugt Dekalin
und Verbindungen der Formel (Ib) und /oder (IIb).

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 110°C bis
220°C, bevorzugt im Bereich von 130°C bis 200°C durchgeführt.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis des Iridium-haltigen Edukts der Formel (Ia
oder IIIa) zum Aryl-pyridin-Derivat bzw. Aryl-pyrimidin-Derivat (Verbindungen der
Formel (Ib) beträgt 1:3 bis 1:100, bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:5 bis 1:50,
besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:10 bis 1:20.

Im Falle der Synthese der Verbindung (II) ausgehend von den zweikernigen
Iridiumkomplexen der Formel (IIa) beträgt das Verhältnis des Iridium-haltigen Edukts
zum Arylpyridin-Derivat bzw. Aryl-pyrimidin-Derivat der Formel (Ib) oder (IIb) 1:1 bis
1:100, bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:3 bis 1:60, besonderes bevorzugt ist ein
Verhältnis von 1:4 bis 1:20.

Eine Unterschreitung der oben genannten Konzentrationen führt neben geringerem
Umsatz zur Bildung von Nebenprodukten, und damit zur Verunreinigung des
Produkts.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 2 bis 120 h durchgeführt,
bevorzugt im Bereich von 5 bis 80 h. Eine Unterschreitung der genannten
Reaktionszeit hat einen unvollständigen Umsatz des eingesetzten Iridium-haltigen
Edukts was zu Ausbeuteverlusten und zur Verunreinigung des Produkts führt.

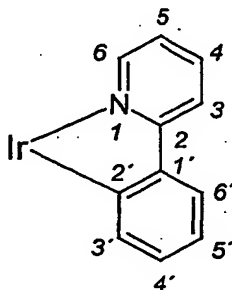
Die im Stand der Technik beschriebenen Verbindungen der Formel (I) und (II) sind
bislang maximal in Reinheiten von bis zu 96% zugänglich gewesen oder waren
mittels aufwendiger chromatographischer Methoden aufzureinigen. Durch die
erfindungsgemäße Herstellung können jedoch Verbindungen der Formel (I) und (II)

in Reinheiten von mehr als 99%, bevorzugt von mehr als 99.9% erhalten werden. Derart reine Verbindungen- dies gilt insbesondere Verbindungen (II) mit einem gemischten Ligandensatz - waren bislang nicht bekannt und sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch diese auf die Beispiele einschränken zu wollen. Dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese sollte es hiermit ohne weitere erfinderische Tätigkeit möglich sein, an weiteren Systemen- wie oben beschrieben - die erfindungsgemäßen Umsetzungen durchzuführen.

Beispiel 1: Synthese von tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden bis zur Aufarbeitung unter einer trockenen Rein-Stickstoffatmosphäre oder -Argonatmosphäre unter Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendeten Edukte wurden bei ALDRICH [Dekalin, Iridium(III)-chlorid \cdot n H₂O, 2-Phenylpyridin] bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. bzw. nach literaturbekannten Verfahren [Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κ N)(Phenyl- κ C)]-di-iridium(III) und Derivate : J. Sprouse, K.A. King, P. J. Spellane J. Am. Chem. Soc. **1984**, *106*, 6647.] hergestellt.

Schema 2: Die Position der Substituenten wurden wie folgt, beziffert.



Vergleichsbeispiel 1 (analog zu Zitat 4, V. V. Grushin, H. Herron, D.D. Lecloux, W. J., Marshall, V. A. Petrov, Y. Wang, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2001, 1494) :

fac-Tris[2'-(2-pyridinyl- κ N)-4',6'-difluorphenyl- κ C]-iridium(III)

Zu 6.07 g (5.0 mmol) Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κ N)(4',6'-difluorphenyl)- κ C]-di-iridium(III) und 2.42 g (10.8 mmol) Silbertrifluoracetat wurden 23.72 g (123.8 mmol)

2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 190°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 600 ml Ethanol und 600 ml 1 N Salzsäure gegossen. Nach 5 minütigen Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P4) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde drei Mal mit 50 ml einer Mischung aus Ethanol und Wasser (1:1) und dreimal mit 30 ml Ethanol gewaschen. Schließlich wurde der Feststoff 20h bei 30°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 90.0-93.4% nach NMR- betrug 5.42-5.75 g entsprechend 71.2- 75.4%

¹H NMR (d²Tetrachlorethan, genannt im folgenden TCE): [ppm] = 8.47(d, ³J_H = 8.7 Hz, 3H), 7.89 (dd, 3H), 7.65 (dd,3H), 7.15 (dd, 3H), 6.60(m, 3H), 6.41(dd, 3H).

Beispiel 2: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN) 4',6'-difluorphenyl -κC]-iridium(III)

Zu 6.07 g (5.0 mmol) Di-μ-chloro-tetrakis[(2-pyridinyl-κN)(4',6'-difluorphenyl)-κC]-di-iridium(III) und 1.55 g (10.8 mmol) Aluminium(III)chlorid wurden 23.72 g (123.8 mmol) 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei 190°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 600 ml Ethanol und 600 ml 1 N Salzsäure gegossen. Nach 5 minütigen Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P4) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde drei mal mit 50 ml einer Mischung aus Ethanol und Wasser (1:1) und dreimal mit 30 ml Ethanol gewaschen. Schließlich wurde der Feststoff 5h bei 30°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von > 99.0% nach NMR- betrug 7.01-7.32 g entsprechend 91.9-95.9%.

¹H NMR (TCE): [ppm] s. Beispiel 1.

Beispiel 3: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN) 4',6'-difluorphenyl -κC]-iridium(III)

Zu 6.07 g (5.0 mmol) Di-μ-chloro-tetrakis[(2-pyridinyl-κN)(4',6'-difluorphenyl)-κC]-di-iridium(III) und 1.62 g (11.8 mmol) Zink(II)chlorid wurden 23.73 g (123.8 mmol) 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 140°C gerührt. Aufarbeitung siehe Beispiel 2. Die Ausbeute bei einer Reinheit von >99.0% nach NMR- betrug 6.98-7.30 g entsprechend 91.5-95.7%.

¹H NMR (TCE): [ppm] s. Beispiel 1.

Beispiel 4: Bis [(2-pyridinyl-κN)phenyl]-κC]mono[2-(2-pyridinyl-κN)(4',6'-difluorphenyl -κC]-iridium(III)

Zu 5.36 g (5.0 mmol) Di-μ-chloro-tetrakis[(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-di-iridium(III) und 1.55 g (10.8 mmol) Aluminium(III)chlorid wurden 23.73 g (123.8 mmol) 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 140°C gerührt. Aufarbeitung siehe Beispiel 2. Die Ausbeute bei einer Reinheit von >99.0% nach NMR- betrug 6.46-6.57 g entsprechend 93.5-95.3%.

Beispiel 5: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN) 4',6'-difluorphenyl -κC]-iridium(III)

Zu 1.52 g (5.0 mmol) Iridium(III)chlorid hydrat und 2.66 g (20 mmol) Aluminium(III)-chlorid wasserfrei wurden 19.37 g (100 mmol) 2,4-Difluorphenylpyridin zugesetzt und für 70 h bei 180°C gerührt. Aufarbeitung siehe Beispiel 2. Die Ausbeute bei einer Reinheit von >99.0% betrug 3.59-3.67g entsprechend 94.3-96.4%.

¹H NMR (TCE): [ppm] s. Beispiel 1.

Beispiel 6: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl -κC]-iridium(III)

Zu 1.52 g (5.0 mmol) Iridium(III)chlorid hydrat und 2.72 g (20 mmol) Zink(II)chlorid wasserfrei wurden 15.52 g (100 mmol) Phenylpyridin zugesetzt und für 70 h bei 150°C gerührt. Aufarbeitung siehe Beispiel 2. Die Ausbeute bei einer Reinheit von 99.0-99.5% betrug 2.96-3.13 g entsprechend 90.4-95.8 %.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.84 (m, 3 H), 7.58 (m, 6 H), 7.48 (m, 3 H), 6.82 (m, 6 H), 6.69 (m, 6 H).

Beispiel 7: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN) 4',6'-difluorphenyl -κC]-iridium(III)

Zu 6.07 g (5.0 mmol) Di-μ-chloro-tetrakis[(2-pyridinyl-κN)(4',6'-difluorphenyl)-κC]-di-iridium(III) und 1.55 g (10.8 mmol) Aluminium(III)chlorid wurden 3.00 g (15.7 mmol) 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin und 150 ml Dekalin zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei 180°C gerührt. Aufarbeitung siehe Beispiel 2. Die Ausbeute bei einer Reinheit von > 99.0% 7.29-7.38 g entsprechend 95.5-96.8%

¹H NMR (TCE): [ppm] s. Beispiel 1.

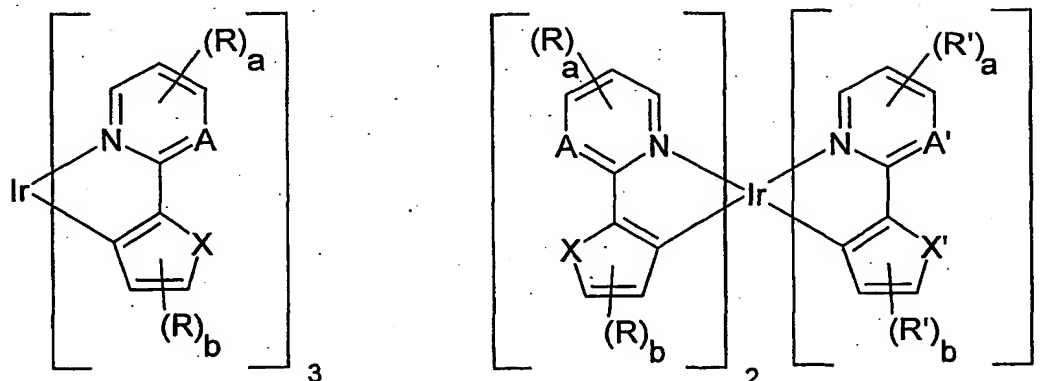
Beispiel 8: fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN) 4',6'-difluorphenyl -κC]-iridium(III)

5 Zu 6.07 g (5.0 mmol) Di-μ-chloro-tetrakis[(2-pyridinyl-κN)(4',6'-difluorphenyl)-κC]-di-iridium(III) und 0.15 g (1.1 mmol) Aluminium(III)chlorid wurden 3.00 g (15.7 mmol) 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin und 150 ml Dekalin zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 80 h bei 180°C gerührt. Aufarbeitung siehe Beispiel 2. Die Ausbeute bei einer Reinheit von > 99.0% 7.25-7.41 g entsprechend 95.1-97.2%

¹H NMR (TCE): [ppm] s. Beispiel 1.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I) und (II)



Verbindung (I)

Verbindung (II)

worin

A, A'

sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder C-H;

X, X'

sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S oder Se; bevorzugt -CH=CH-, -CR=CH- oder S;

R, R'

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ und R²

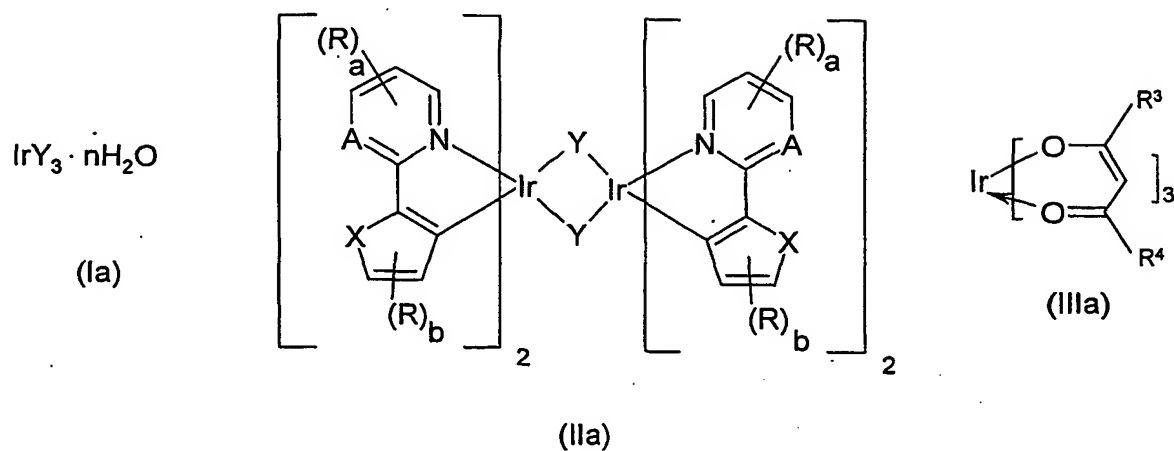
sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

b ist 0, 1 oder 2;

durch Umsetzung einer Verbindung (Ia), (IIa), (IIIa)

5



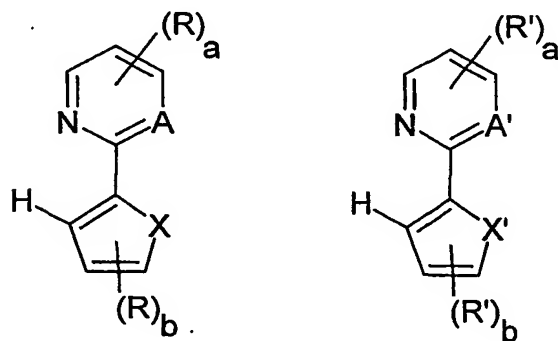
worin

Y ist gleich F, Cl, Br, OH oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkoxygruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Phenoxygruppe ist,

10 R^3, R^4 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und haben die Bedeutung von R^1 und R^2 oder CF_3 ;

mit einer Verbindung (Ib), (IIb)

15



worin die Reste A, A', X, X', R, R', a und b die oben genannten Bedeutungen haben, unter Zusatz einer Lewis-Säure.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Iridium haltiges Edukt IrCl_3 , $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, IrBr_3 , $\text{IrBr}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κN)(phenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κN)(4',6'-difluorphenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-(3-methyl)pyridinyl- κN)(6'-methylphenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-(3-trifluormethyl)pyridinyl- κN)(6'-fluorphenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κN)(4'-fluorphenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-pyridinyl- κN)(4'-fluorphenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-(3-trifluormethyl)pyridinyl- κN)(phenyl)- κC]-di-iridium(III), Di- μ -chloro-tetrakis[(2-bis(3,5-trifluormethyl)pyridinyl- κN)(phenyl)- κC]-di-iridium(III), oder $\text{Ir(III)acetylacetonat}$ eingesetzt wird.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewis-Säure als Lewis-saures Zentrum ein Element der 3. und/oder 4. Hauptgruppe und /oder der 2. bis 10. Nebengruppe enthält.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewis-Säure als Lewis-saures Zentrum ein Element der 3. und/oder 4. Hauptgruppe enthält, bevorzugt B, Al oder Sn.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Lewis-Säure Trimethylborat, Triethylborat, Triisopropylborat, Bortrifluorid Etherkomplex, Aluminium(III)fluorid, -(III)chlorid, -(III)bromid, -(III)iodid, -(III)butanolat, -(III)ethanolat, -(III)isopropanolat, -(III)phenolat, Zinn(II)chlorid, -(II)bromid, -(II)fluorid, -(II)iodid, -(IV)chlorid, -(IV)bromid, -(IV)fluorid, oder -(IV)iodid verwendet wird.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewis-Säure als Lewis-saures Zentrum ein Element der 2. bis 10. Nebengruppe enthält, bevorzugt Fe, Zn, Ti, oder Zr.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Lewissäure Eisen(III)chlorid, -(III)bromid, -(III)iodid, Eisen(II)chlorid, -(II)bromid, -(II)iodid, Zink(II)chlorid, -(II)bromid, -(II)iodid, Titan- oder Zirkon(IV)chlorid, -(IV)bromid, -(IV)fluorid, -(IV)iodid, -(IV)ethanolat, -(IV)butanolat, -(IV)methanolat, -(IV)chloridtriethanolat, -(IV)chloridtriisopropanolat, -(IV)(2-ethylhexylat), -(IV)fluorid, eingesetzt wird.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass gegebenenfalls Mischungen von Lewis-Säuren verwendet werden.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewis-Säure im Verhältnis zum Iridiumhaltigen Edukt von 0,01:1 bis 10:1 eingesetzt wird.

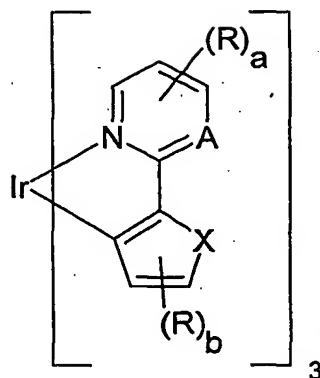
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Iridiumhaltigen Edukt, Verbindungen der Formel (Ia, IIa, IIIa) und Ligand der Formel (Ib, IIb) 1:1 bis 1:100 beträgt.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösemittel Dekalin, Naphthalin, Dimethylsulfoxid, Xylol, Anisol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Triethylenglykoldimethylether, Poly-(ethylen-glykol)-dimethylether oder N-Methyl-pyrrolidinon (NMP), Fluorwasserstoff oder über-kritisches Kohlendioxid verwendet wird.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 110°C bis 220°C, bevorzugt 130 bis 200°C durchgeführt wird.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion innerhalb von 5 bis 80h durchgeführt wird.

14. Verbindungen der Formel (I)



worin

A ist gleich N;

X ist gleich -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S oder Se;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

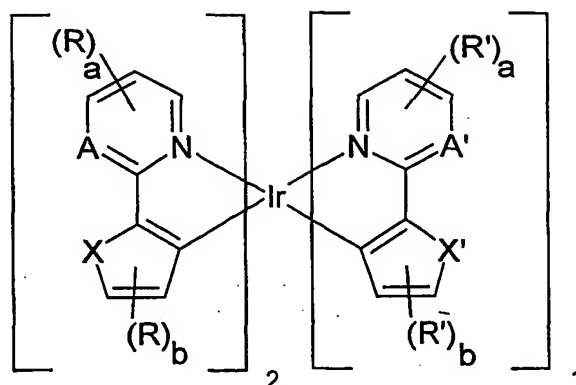
R¹ und R² sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4,

b ist 0, 1 oder 2,

deren Reinheit (mittels HPLC bestimmt) mehr als 99.0% beträgt.

15 . Verbindungen der Formel (II)



worin

A,A' sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CH, N;

X, X' sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S oder Se;

R, R' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ gleich oder verschieden ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist,

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4,

b ist 0, 1 oder 2,

deren Reinheit (mittels HPLC bestimmt) mehr als 99.0% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat Application No
 PCT/EP 03/05281

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09K11/06 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 191 612 A (CANON KK) 27 March 2002 (2002-03-27) Cpds. 1,4	14
A	WO 02 02714 A (PETROV VIACHESLAV A ; DU PONT (US); WANG YING (US); GRUSHIN VLADIMI) 10 January 2002 (2002-01-10) the whole document	1-14
A	GRUSHIN V V ET AL: "New, efficient electroluminescent materials based on organometallic Ir complexes" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 2001, pages 1494-1495, XP002196401 ISSN: 1359-7345 cited in the application the whole document	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2003

Date of mailing of the international search report

16/10/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fritz, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 03/05281

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1191612	A	27-03-2002	JP 2003081988 A	19-03-2003
			EP 1191612 A2	27-03-2002
			US 2002063516 A1	30-05-2002
<hr/>				
WO 0202714	A	10-01-2002	AU 7155001 A	14-01-2002
			CA 2411624 A1	10-01-2002
			EP 1295514 A2	26-03-2003
			WO 0202714 A2	10-01-2002
			US 2002190250 A1	19-12-2002
			US 2002121638 A1	05-09-2002
<hr/>				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP03/05281

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 15
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See continuation in supplemental Box

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box I, 2

Claim 15

The structural formula of compounds (II) according to claim 15 gives the impression that the applicant's actual intention is to claim only the representatives of these compounds in which the pairs R, R', X, X' and A, A' are different; however, the substituents are defined in such a way that claim 15 also covers compounds (II) in which the abovementioned substituents do not differ from each other, i.e. $R = R'$, $X = X'$ and $A = A'$ (representatives of both classes of compound are known, as is also acknowledged in the description, in the discussion about the prior art). As a result, claim 15 covers such a large number of already known compounds that it is impossible to establish for what subject matter in the claims as a whole protection could possibly justifiably be sought (PCT Article 6).

It is noted in this connection that a known compound is not imparted novelty simply because it has a higher degree of purity.

Moreover, claim 15 relates to a disproportionately large number of possible compounds, of which only a small portion are supported by the description (PCT Article 6) and/or can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5). In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought.

Since it therefore appears impossible to carry out a meaningful search of claim 15, the search was restricted to claims 1 to 14.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K11/06 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 191 612 A (CANON KK) 27. März 2002 (2002-03-27) Cpds. 1,4	14
A	WO 02 02714 A (PETROV VIACHESLAV A ; DU PONT (US); WANG YING (US); GRUSHIN VLADIMI) 10. Januar 2002 (2002-01-10) das ganze Dokument	1-14
A	GRUSHIN V V ET AL: "New, efficient electroluminescent materials based on organometallic Ir complexes" CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 2001, Seiten 1494-1495, XP002196401 ISSN: 1359-7345 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fritz, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/05281

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. 15
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 15

Die Strukturformel der Verbindungen (II) gemäss Anspruch 15 lässt vermuten, dass die eigentliche Absicht des Anmelders ist, nur diejenigen Vertreter dieser Verbindungen zu beanspruchen, in denen die Paare R, R' sowie X, X' und A, A' unterschiedlich sind; allerdings ist die Definition der Substituenten so gewählt, dass auch solche Verbindungen (II) unter Anspruch 15 fallen, in denen sich die oben genannten Substituenten nicht voneinander unterscheiden, d.h. $R=R'$, $X=X'$ und $A=A'$ (Vertreter beider Verbindungsklassen sind bekannt, wie auch in der Beschreibung in der Diskussion des Standes der Technik anerkannt wird), was zur Folge hat, dass eine so grosse Anzahl bereits bekannter Verbindungen unter Anspruch 15 fallen, daß sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT).

Es wird in diesem Zusammenhang angemerkt, dass eine höhere Reinheit einer bekannten Verbindung dieser keine Neuheit verleiht.

Darüber hinaus bezieht sich Anspruch 15 auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art. 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint.

Da aus diesen Gründen eine sinnvolle Recherche des Anspruchs 15 nicht möglich erscheint, wurde die Recherche auf die Ansprüche 1-14 beschränkt.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/05281

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1191612	A	27-03-2002	JP	2003081988 A	19-03-2003
			EP	1191612 A2	27-03-2002
			US	2002063516 A1	30-05-2002
WO 0202714	A	10-01-2002	AU	7155001 A	14-01-2002
			CA	2411624 A1	10-01-2002
			EP	1295514 A2	26-03-2003
			WO	0202714 A2	10-01-2002
			US	2002190250 A1	19-12-2002
			US	2002121638 A1	05-09-2002